

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Off nl gungsschrift  
⑪ DE 34 15326 A1

⑳ Aktenzeichen: P 34 15 326.8  
㉑ Anmeldetag: 25. 4. 84  
㉒ Offenlegungstag: 31. 10. 85

⑤ Int. Cl. 4:  
C 01 B 33/32  
C 01 B 4/00  
G 21 C 3/62

DE 34 15326 A1

㉑ Anmelder:

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, 7500  
Karlsruhe, DE

㉒ Erfinder:

Vollath, Dieter, Dr., 7513 Stutensee, DE;  
Wedemeyer, Horst, Dr., 7515 Linkenheim, DE;  
Günther, Elmar, 7513 Stutensee, DE

⑤4 Verfahren zur Herstellung von sinterfähigem Pulver aus Lithiumorthosilikat  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  und dessen Verwendung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von sinterfähigem Pulver aus Lithiumorthosilikat  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  mit einer Phasenreinheit von mehr als 95%. Es soll ein einfaches Verfahren zur Herstellung von  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  geschaffen werden, mit welchem die Verunreinigungen vom Endprodukt, sowie der große Aufwand an Zeit und Energie bei den zum Stande der Technik gehörigen Verfahren vermieden werden können. Die Schritte des Mahlens und der stundenlangen Diffusionsglühung bei Temperaturen über 700° C, die bei den bekannten Verfahren erforderlich waren, sollen ebenfalls vermieden werden. Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch die Verfahrensschritte

- a) Herstellung einer wäßrigen Lithiumhydroxid-Lösung
- b) Einbringen von amorphem  $\text{SiO}_2$  in die Lösung aus Schritt a) unter Bildung einer Suspension und Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu dieser,
- c) Sprühtrocknen der Suspension aus Schritt b) zu einem pulverigen Trockenrückstand und
- d) Erhitzen des Trockenrückstandes aus Schritt c) zur Reaktion und Kalzination bei einer Temperatur im Bereich von 500° C bis 1000° C, vorzugsweise bei 600° C.

DE 34 15326 A1

3415325

Kernforschungszentrum  
Karlsruhe GmbH

Karlsruhe, 13.04.1984  
PLA 8421 Gl/hr

ANR 1 002 597

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von sinterfähigem Pulver aus Lithiumorthosilikat  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  mit einer Phasenreinheit von mehr als 95 %, gekennzeichnet durch die Verfahrensschritte
  - a) Herstellung einer wäßrigen Lithiumhydroxid-Lösung,
  - b) Einbringen von amorphem  $\text{SiO}_2$  in die Lösung aus Schritt a) unter Bildung einer Suspension und Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu dieser,
  - c) Sprühtrocknen der Suspension aus Schritt b) zu einem pulvrigen Trockenrückstand und
  - d) Erhitzen des Trockenrückstandes aus Schritt c) zur Reaktion und Kalzination bei einer Temperatur im Bereich von  $500^\circ\text{C}$  bis  $1000^\circ\text{C}$ .
2. Verwendung des gemäß Anspruch 1 hergestellten, sinterfähigen Pulvers aus reinem  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  als Brutstoff für Fusionsreaktoren zur Gewinnung von Tritium.

2.

Verfahren zur Herstellung von sinterfähigem Pulver aus  
Lithiumorthosilikat  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ .

---

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von sinterfähigem Pulver aus Lithiumorthosilikat  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  mit einer Phasenreinheit von mehr als 95 %.

Lithiumhaltige, oxidische Keramik-Materialien, beispielsweise Lithiumorthosilikat, wurden als Brutstoffe für Fusionsreaktoren zur Gewinnung von Tritium bereits vorgeschlagen. Zur Herstellung von  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  wurden meist feste Pulver von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und  $\text{SiO}_2$  feingemahlen und vermischt und entweder auf trockenem Wege oder in Form von zu trocknenden Schlämmen einer Wärmebehandlung unterzogen, welche Trocknung und Kalzinierung bzw. Schmelzen bei erhöhten Temperaturen umfaßte. Bei diesen Wärmebehandlungen, die meist von langer Dauer waren (zwischen 20 Stunden und 2 Tagen), wurden Temperaturen von  $700^\circ\text{C}$  und mehr verwendet. Lag die Partikelgröße nach dem Abkühlen im Bereich zwischen 30 und  $10\text{ }\mu\text{m}$ , so mußten die Partikel 3 bis 48 Stunden lang gemahlen werden um die gewünschte Größe zu erhalten.

Das Mahlen und Brechen nicht nur der Ausgangssubstanzen, sondern auch des kalzinierten Reaktionsproduktes kann eine Quelle für Verunreinigungen sein. Außerdem ist bei diesen Feststoffreaktionen im allgemeinen nur mit einem Anteil von 90 - 95 % der gewünschten Phase im Endprodukt zu rechnen.

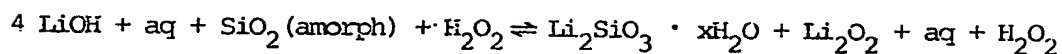
Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein einfaches Verfahren zur Herstellung von  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  zu schaffen, mit

welchem die Verunreinigungen im Endprodukt, sowie der große Aufwand an Zeit und Energie bei den zum Stande der Technik gehörigen Verfahren vermieden werden können. Die Schritte des Mahlens und der stundenlangen Diffusionsglühung bei Temperaturen über 700°C sollen ebenfalls vermieden werden.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch die Verfahrensschritte

- a) Herstellung einer wäßrigen Lithiumhydroxid-Lösung,
- b) Einbringen von amorphem  $\text{SiO}_2$  in die Lösung aus Schritt a) unter Bildung einer Suspension und Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu dieser,
- c) Sprühtrocknen der Suspension aus Schritt b) zu einem pulvrigen Trockenrückstand und
- d) Erhitzen des Trockenrückstandes aus Schritt c) zur Reaktion und Kalzination bei einer Temperatur im Bereich von 500°C bis 1000°C.

In der Lithiumhydroxid-Lösung findet folgende Reaktion statt:



Die Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}_2$  ist für die Qualität des entstehenden Pulvers nach der Wärmebehandlung wichtig, denn bei Abwesenheit von  $\text{H}_2\text{O}_2$  verklebt das Pulver beim Kalzinieren. Nach dem Sprühtrocknen erhält man einen pulvrigen Trockenrückstand, der aus einem stöchiometrischen Gemisch aus

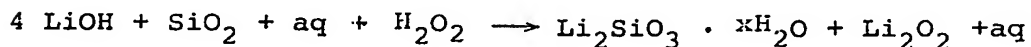
$\text{Li}_2\text{SiO}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Li}_2\text{O}_2$  besteht. Durch das abschließende Erhitzen des Trockenrückstandes reagiert das Pulvergemisch zu  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ . Reaktion und Kalzination wird vorzugsweise bei  $600^\circ\text{C}$  mit einer Dauer von ca. 2 Stunden durchgeführt. Das Verfahrensprodukt besteht aus zusammengefallenen kleinen Kügelchen mit einer Partikelgröße von ca. 2 bis 6  $\mu\text{m}$ . Das Pulver ist gut sinterfähig. Man erreicht beim Sintern Dichten über 90 % TD.

Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Lithiumorthosilikat ist wegen seiner hohen Reinheit und seiner hohen Lithiumdichte im Molekül als Brutstoff für Fusionsreaktoren zur Gewinnung von Tritium besonders gut geeignet.

Im folgenden wird die Erfindung anhand eines Durchführungsbeispiels näher erläutert.

#### Beispiel:

Gemäß der Reaktionsgleichung



wurde eine wäßrige Suspension von amorphem  $\text{SiO}_2$  (AEROSIL der Fa. DEGUSSA) unter ständigem Rühren in eine wäßrige Lösung von Lithiumhydroxid eingebracht und innerhalb von etwa 1 Stunde zunächst das Lithiummetasilikat gebildet.

Um die spätere Kalzination des getrockneten Pulvers zu verbessern, wurde das überschüssige LiOH unmittelbar vor

dem Sprühtrocknen in der Suspension mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  (im Überschuß) zu  $\text{Li}_2\text{O}_2$  umgesetzt.

Tabelle: Ansätze zum Sprühtrocknen von Lithiumorthosilikat

Nr.	in Lösung:		als Suspension:			Zahl der Ansätze
	LiOH (g)	$\text{H}_2\text{O}$ ( $\text{cm}^3$ )	$\text{SiO}_2$ (g)	$\text{H}_2\text{O}$ ( $\text{cm}^3$ )	$\text{Li}_2\text{SiO}_3/\text{Li}_2\text{O}_2$ (g/l)	
1	63,87	750	40,06	250	~90	2

Das Sprühtrocknen der Suspension erfolgte bei  $250^\circ\text{C}$  bzw.  $350^\circ\text{C}$ . Die Ausbeute betrug mehr als 90 %. Durch die Handhabung der Lithiumhydroxid-Lösungen und der Suspensionen an Luft enthielten die Pulver bis zu 6 Gew.-% Karbonatanteile, die während des Kalzinierungsschrittes entfernt wurden.

Die sprühgetrocknete stöchiometrische Pulvermischung ließ sich bei  $500 - 600^\circ\text{C}$  kalzinieren. Durch die Umwandlung des überschüssigen Lithiumhydroxids in  $\text{Li}_2\text{O}_2$  wird hierbei ein Aufschmelzen ( $T_M(\text{LiOH}) = 450^\circ\text{C}$ ) nahezu vollständig unterdrückt.

Nach dem Kalzinieren ließ sich das Pulver durch Pressen und Sintern bei  $1100^\circ\text{C}/6$  Stunden bis zu  $>90\%$  der theoretischen Dichte verdichten. Die Sinterproben ergaben jeweils einphasiges  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ .